



TITLE:

マルチフェロイックの物性基礎論 (第53回物性若手夏の学校(2008年 度),講義ノート)

AUTHOR(S):

有馬, 孝尚

CITATION:

有馬, 孝尚. マルチフェロイックの物性基礎論(第53回物性若手夏の学校
(2008年度),講義ノート). 物性研究 2009, 91(5): 567-578

ISSUE DATE:

2009-02-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/142756>

RIGHT:

マルチフェロイックの物性基礎論

有馬孝尚 (東北大学多元物質科学研究所)

マルチフェロイックとは元来は強磁性、強誘電性、強弾性のうち複数の性質を併せ持つ状態を指す用語です。しかし、物性分野では、現在、磁気秩序と強誘電性が共存した物質の研究ブームとなっており、これらもマルチフェロイックと総称されています。この磁性強誘電体の研究は、超伝導の研究などと比べて目指す方向が多角的でわかりにくい部分があります。そこで、本サブゼミでは、下記的话题に触れながらマルチフェロイックにおける物性研究の基礎とその方向性について解説します。

1. 強秩序性 (ferroic)、多重強秩序性 (multiferroic) とは本来何か。
2. 複数の自由度が秩序化すると何が期待されるか。
3. 多重強秩序系ではどのような電気磁気光学 (magnetoelectric optics) が発現するか。それは電子論に基づいてどのように理解されるか。
4. 幾何学的なフラストレーションを有する磁性体で、なぜ次々と巨大な電気磁気効果が発見されているのか。
5. 多重秩序系のドメイン構造に起因する物性にはどのようなものがあるか。

1 強秩序性 (ferroic)、多重強秩序性 (multiferroic) とは

Ferroic とは強磁性 (ferromagnetic)、強誘電性 (ferroelectric)、強弾性 (ferroelastic) の共通の性質を包括的に形容する概念で、相津敬一郎が提唱したとされます¹⁾。その本質は双安定性と外場による状態制御にあります。例として強磁性体を考えてみましょう。強磁性とは磁気モーメントが同じ向きに揃い自発磁化を有する状態を指します。磁化のN極とS極は時間反転操作で入れ替わります。したがって、N極とS極を入れ替えた2つの状態は無磁場下ではエネルギーが全く等しいはずで、これが双安定性です。この2つの状態はエネルギーは等しいですが、トンネル効果などで自発的に移り変わることは事実上ありません。強磁性体の自発磁化と反平行に十分強い外部磁場を印加することで、やがて磁化が反転します。その結果、磁場掃引に対して図1(a)のような磁場と磁化の履歴曲線が描かれます。すなわち、外場によって状態を制御することができます。強誘電性や強弾性は、図1(b),(c)に示すとおり履歴曲線を見る限り強磁性体と類似しています。ここで、誘電体の分野では、自発電気分極があっても外部電場等によって分極反転ができないと焦電体 (pyroelectrics) として分類され、強誘電体とは呼ばないことに注意しましょう。これは強磁性体とは異なり、

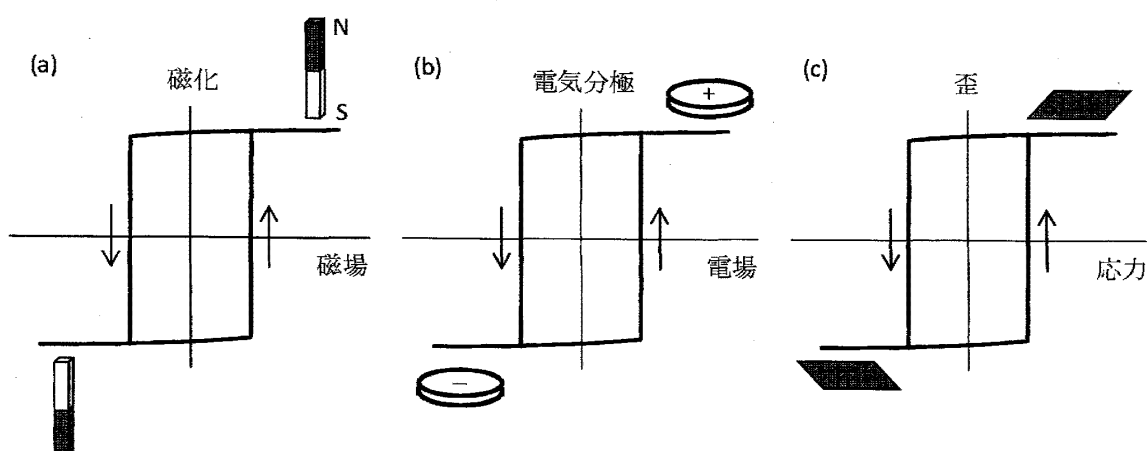


図 1: 三種類の基本的な強的秩序 (ferroic) を特徴づける履歴曲線。(a) 強磁性、(b) 強誘電性、(c) 強弾性。いずれも外場がないときに双安定状態となっている。参考文献3より引用。

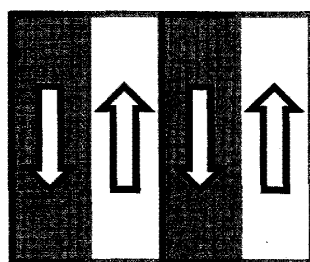


図 2: 強磁性体に見られる 180 度磁区構造。

電気分極反転が容易でないことと関係しています。すなわち、図 1 (b) の履歴曲線の確認は強誘電性の判別にとって重要な意味を持つのです。

さて、強秩序性に内在する双安定性は、ただちに分域構造の存在を示唆します。すなわち、複数の巨視的に区別できる状態が等しいエネルギーを持つために、それらが共存することが可能となるのです。実際、強磁性体、強誘電体、強弾性体のいずれも分域構造を持つことが知られています。一軸異方性が強く磁化がスカラーで表されるような強磁性体では、N 極と S 極の入れ替わった二つの状態が等しいエネルギーを持ちますから、しばしば図 2 に示すような 180 度磁区構造が出現します。このような磁区構造を形成することによって巨視的な静磁エネルギーの利得があり、一方、磁壁の部分では磁気モーメントの揃い方が不十分となり交換エネルギーの損が生じます。磁区構造はこの両者の関係で決まります。

強秩序性はその性質のゆえに技術的工業的に重要な位置を占めています。強磁性の双安定性は記録素子に広く利用されています。同様に、強誘電性も記録素子に利用できます。また、分域構造の外場による制御は比較的小さな外場に対する巨大応答や非線形応答を提供してくれます。変圧器などの磁心に用いられる高い透磁率材料としては小さな磁場で大きな磁化の変化がほぼ可逆的に生じるような強磁性体が使われています。強磁性、強誘電性、強弾性が物性科学の興味の対象であり続けているのは、このような応用の範囲の広さと無関係ではありません。

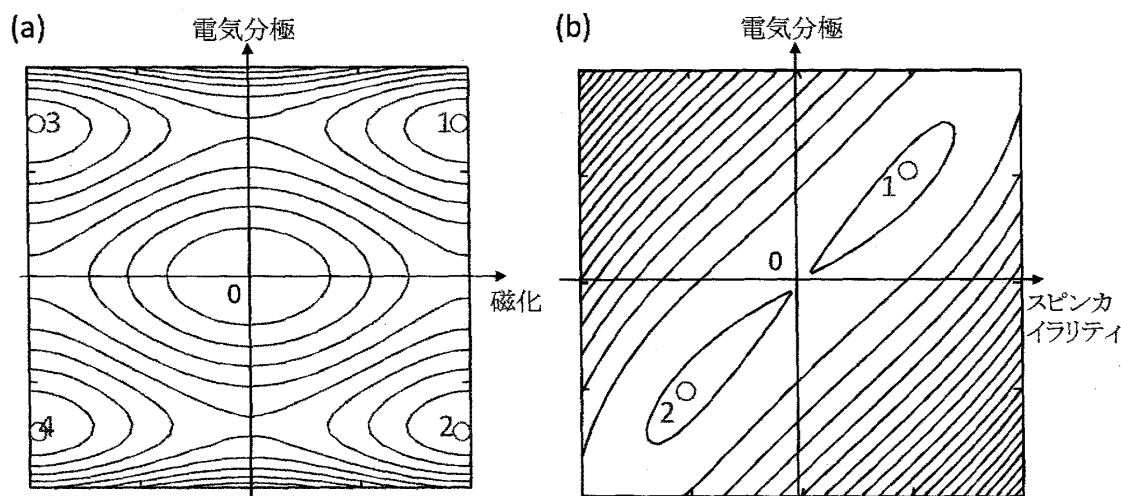


図 3: 磁気秩序と強誘電性の共存状態の外場ゼロの下での自由エネルギーダイアグラムを模式的に示した。(a) では磁性と誘電性がほとんど独立にふるまうのに対し、(b) ではスピнкаイラリティが誘電性と完全に結合している。参考文献 3 より引用。

多重強秩序性すなわちマルチフェロイックという概念を初めに言い出したのはシュミット (Hans Schmid) です²⁾。複数の強秩序性が共存するとどのような面白いことがあるのでしょうか。それがこのサブゼミの主題です。

2 複数の自由度の秩序化から何が期待できるか

多重の強秩序性が共存したときにも、もちろんそれぞれの強秩序性を独立に利用することは可能です。しかし、物性科学の見地からはそれほど面白くありません。多重強秩序性物質には、複数の自由度の間の結合に起因する新しい物性を期待したいものです。では、どのような物性が期待できるのでしょうか。

図 3 に二種の強秩序 (例として磁気秩序と強誘電性をとった) の共存状態の外場のない状態における自由エネルギーダイアグラムを模式的に示します³⁾。図 3(a) は二つの秩序変数の結合が弱い場合を示しています。この図では自由エネルギーの最小に対応する状態が 4 か所存在します。このとき、熱平衡状態の周りの等エネルギー線の主軸が斜めになりえます。これが、単純な強秩序性の場合との定性的な違いです。この斜めの度合いが強くポテンシャルが浅ければ、線形の電気磁気効果 (magnetoelectric effect) や圧電効果 (piezoelectric effect) や磁歪 (magnetostriction) が大きくなるでしょう。なお、強磁性と強誘電性の共存する場合には 3 章で述べるように特殊な光学応答も期待できますが、この光学応答を理解する上ではこのポテンシャル図はほとんど役に立ちません。

図 3(b) は二つの自由度の間の結合が極限的に強い場合を示しています。すぐに述べるようにスピンのある種のカイラリティ秩序は電気分極と従属関係にあります。図 3(a) で線形の非対角応答の出現が期待されたのと対照的に、図 3(b) の場合は線形な応答以外に非線形で巨大な非対角応答が容易に出現するという特徴があります。すなわち、横軸に対応する

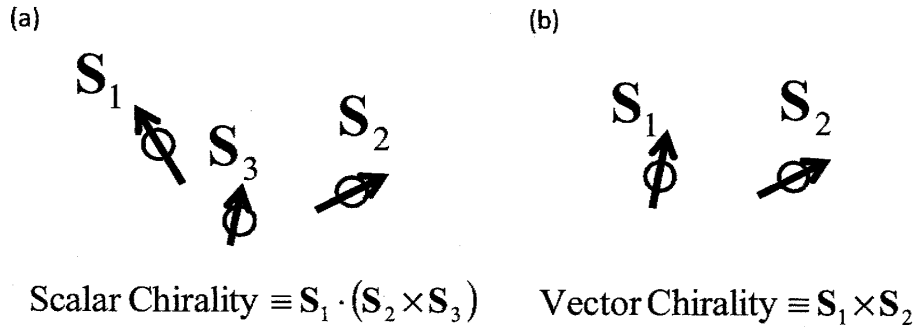


図 4: スピンのスカラーカイラリティとベクトルカイラリティ。

秩序変数が反転すれば、縦軸に対応する秩序変数も必然的に反転します。ただし、厳密には図 3(b) のタイプの自由エネルギーダイアグラムは先に述べた三種の強秩序性の組み合わせでは実現しません。対称性の議論から、磁化、電気分極、歪みの 3 つの秩序変数の中にはお互いに完全に従属な変数の組はないのです。

従属関係になりうる新たな秩序変数の組み合わせを考え出すことができれば、新たな非線形非対角応答、巨大非対角応答を生み出すことができます。事実、これが近年の多重強秩序性の研究の中心課題となっています。特に、スピンのベクトルカイラリティ秩序と電気分極の従属関係が認識され⁴⁾、それによって巨大な電気磁気効果の研究が進みました。

ここで、スピンのカイラリティの解説をしておきましょう。まず、スピンのカイラリティにはスカラーカイラリティとベクトルカイラリティが存在します。図 4 にそれぞれの定義を示します。スカラーカイラリティは 3 つのスピンベクトル $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3$ が一つの平面内にあるかどうかを示す変数で、3 つのベクトルのスカラー三重積で定義されます。この量は、近年では異常ホール効果や磁気光学効果との関連があるとして注目されています。一方、ベクトルカイラリティは 2 つのスピン $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$ の外積で定義されます。2 つのスピンが互いに平行あるいは反平行でない、つまり非共線的な場合に出現する量で、スピン流という概念と直接つながっています。ベクトルカイラリティは、古くは弱強磁性の発現を説明したジャロシンスキー-守谷相互作用で注目されており、また、スピンフラストレーションの世界でもその役割が注目されています。また、後ほど電気磁気効果あるいは多重強秩序性とも直接関係していることを詳しく紹介します。

さて、磁気秩序の強的な秩序としては、磁気モーメントの方向が一様にそろった強磁性がすぐに思い浮かびますが、ベクトルカイラリティの導入によって別の強秩序性も考えることができるようになります。すなわち、結晶中に一様なベクトルカイラリティが存在した状態を強秩序と考えることが可能となります。これは実は図 4 に示すようならせん磁性のことです。確かにらせん磁気秩序ではどの隣接スピン対をとっても同じベクトルカイラリティを持っていますね。なお、らせん秩序というと一般には DNA とも共通するねじのイメージ (図 5(a)) で、この場合はスピンの 2 成分と直交する方向にスピンが空間変動します (伝搬ベクトル \mathbf{Q} の方向がスピンと直交する)。しかし、らせん磁性体の中には、図 5(b) のようにサイクロイド型というものもあります。この場合は、波のように振舞うスピンの伝搬方向がスピンの回転する平面に平行となります。実はこちらが強誘電性との結合

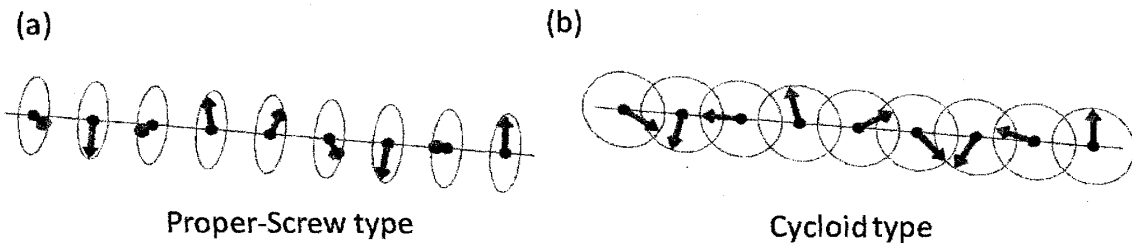


図 5: 二種類のらせん磁気秩序。(a) ねじ型。(b) サイクロイド型。

に重要な役割を果たしています。すなわち、サイクロイド型のらせん磁性体では、ベクトルカイラリティと強誘電分極が従属関係にあり、ポテンシャル図が図 3(b) のようになります。あとは、ベクトルカイラリティを磁場でどのように制御するかという問題を克服すれば、磁場と電気分極の間の非対角応答の巨大化および非線型化が実現できるのです。

強弾性と強磁性（あるいは強誘電性）の結合の場合には自由度の数の問題が出てきて、お互いに従属関係になることは原理的に難しいと思います。難しくいえば、これは、ひずみがベクトル量でないことに起因しています。例えば、磁場による巨大な歪みの発現は難しいが、応力による自発磁化の制御には原理的な困難が伴います。強磁性強弾性体では、磁化という秩序変数の自由度が自発歪みの自由度より必ず高いのです（あるいは、両者の一次の結合がなくなる）。したがって、歪みで磁化の方向のみならず向きまで制御することは基本的に難しいのです。もちろん、歪みの秩序変数を反転させるような対称操作によって磁化方向が影響を受けますから、ポテンシャル図は部分的に図 3(b) の形を取ります。したがって、巨大な磁気力学応答を発現させるのは、電気と磁気の関係よりもはるかに容易です。

同じように強弾性強誘電体で電気分極の自由度（直観的には向き）と歪みの自由度（方向）を比べると、一般的には前者のほうが高くなります。ですから、強弾性強誘電体で応力によって決まった向きの電気分極を出すことはなかなか大変です。もちろん、線形応答に関して言えば、世の中には圧電効果というものが知られています。ポテンシャル構造でいうと、等ポテンシャル面は傾いていることに対応します。この出現には強秩序性は必ずしも必要ありません。特殊な結晶構造を持てば、応力によって決まった向きの電気分極が出現することが知られています。

3 空間反転と時間反転の破れがもたらす電気磁気光学 (magnetoelectric optics)

前章で図 3(a) のような強誘電性と強磁性が弱く結合した系では、線形の電気磁気効果が出現することを述べました。すなわち、ポテンシャルの最小を取る点の周りに注目すると、等エネルギー線は楕円となっていて、一般的にはその主軸が傾いています。ここに磁場 H を印加すると、 $-HM$ というエネルギーが加わりますからポテンシャル図のうえでは左右に力を受けることになり、先ほどのべたポテンシャル構造によって実際に動く方向が少し上か下にずれるでしょう。すなわち、電気分極の値も変化するので。この外部磁場によ

る電気分極の変化を電気磁気効果と呼びます。外部電場を印加した場合も同じように磁化の変化が期待されます。ポテンシャル構造からこれは先ほどの効果と（単位系の効果を除いて）同等となることが導かれ、やはり電気磁気効果と呼ばれています。

ところで、物質の線形の電気応答は誘電率や電気伝導率で表現されます。これを周波数領域で拡張すると、光学応答が表現できます。実際、物質の光学応答の基本的な応答関数は複素誘電率で、実部と虚部がいわゆる誘電率と伝導度にそれぞれ対応します。この対応関係は例えば磁気光学と磁気伝導の関連を導きます。強磁性体に電流を流すと、電場が電流とは少し傾いた方向に発生します（異常ホール効果）。言い方を変え、電気伝導率がテンソルとなります。これを周波数領域で拡張すると、複素誘電率がテンソルになることに相当するでしょう。これを光のふるまいとして解釈すると、磁気旋光（ファラデー回転）や磁気円二色性と直接つながります。このように、電気応答と光応答は強く関係しているのです。

では、電気磁気効果を周波数領域で拡張するとどのような結論が得られるのでしょうか。電気磁気効果は磁場による電気分極の変化および電場による磁化の変化を意味します。これを光に拡張すると、光の振動磁場による振動電気分極の発生、あるいは振動電場による振動磁化の発生ということになります。角振動数 ω の光の振動磁場 H^ω と振動電場 E^ω の間には

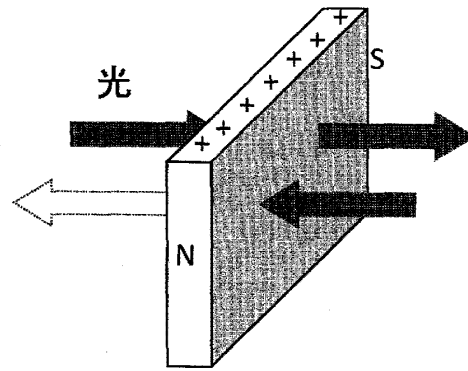
$$k \times E^\omega = \omega \mu(\omega) H^\omega$$

(k は伝搬ベクトル) という関係が成り立ちますから、磁場が電気分極を誘起するということは、 k の向きに依存した誘電率成分が出現することと同じことです。これが電気磁気光学効果であり、具体的には光の進行方向の反転によって屈折率や吸収率が変化することを意味します。

具体的に、強磁性強誘電体の場合について電気分極と磁化の方向を考慮して計算すると、図6のように、電気分極と磁化の外積の方向に進む光に対して、方向二色性や方向複屈折が生じることが導かれます。磁化と電気分極が平行な場合は、方向二色性や方向複屈折の代わりに、ファラデー回転や磁気円二色性に加えて余分の旋光性や円二色性が出現します。この成分は電気分極の反転によって符号を変えます。

さて、電気磁気光学効果は、あるエネルギー最小点の周りのポテンシャル構造に由来していますから、双安定性は必ずしも必要ではありません。自発分極を持つ誘電体が必ず双安定性を有するというわけではなく、そうでないものは焦電体と呼ばれ、数多く知られています。ポテンシャル図の局所的な構造が問題となる電気磁気光学が見られるためには、強磁性と焦電性があれば十分なはずですが、実際、図7に示すとおり、GaFeO₃ という焦電体は、フェリ磁性秩序に伴う自発磁化が現れる温度領域で方向二色性を示すことが報告されています⁵⁾。方向二色性の大きさは、図7(b),(c)にあるとおり大きいところでもおよそ0.2%以下ですが、確かに吸収が光の進行方向の反転によって変化するのである。

ところで、この電気磁気光学効果、およびそのもととなる電気磁気効果が出現するためには、実は自発磁化や電気分極でさえ必要ではありません。その必要十分条件は時間反転 (time reversal) と空間反転 (space inversion) が同時に破れていることです。この条件を満たすには、磁気秩序した結晶が特定の磁気点群を有する必要があります。どのような磁気点群のもとで方向二色性が出現するのかはすでによく調べられています⁶⁾が、磁気点群の考え方は慣れるまではそれほど容易ではありません。そこで、わかりやすい具体的な例をいく



方向二色性

図 6: 強磁性強誘電体が示す光の方向二色性。この図では左から右へ進む光の吸収率は小さいが、逆向きに進む光の吸収率は大きい。参考文献3より引用。

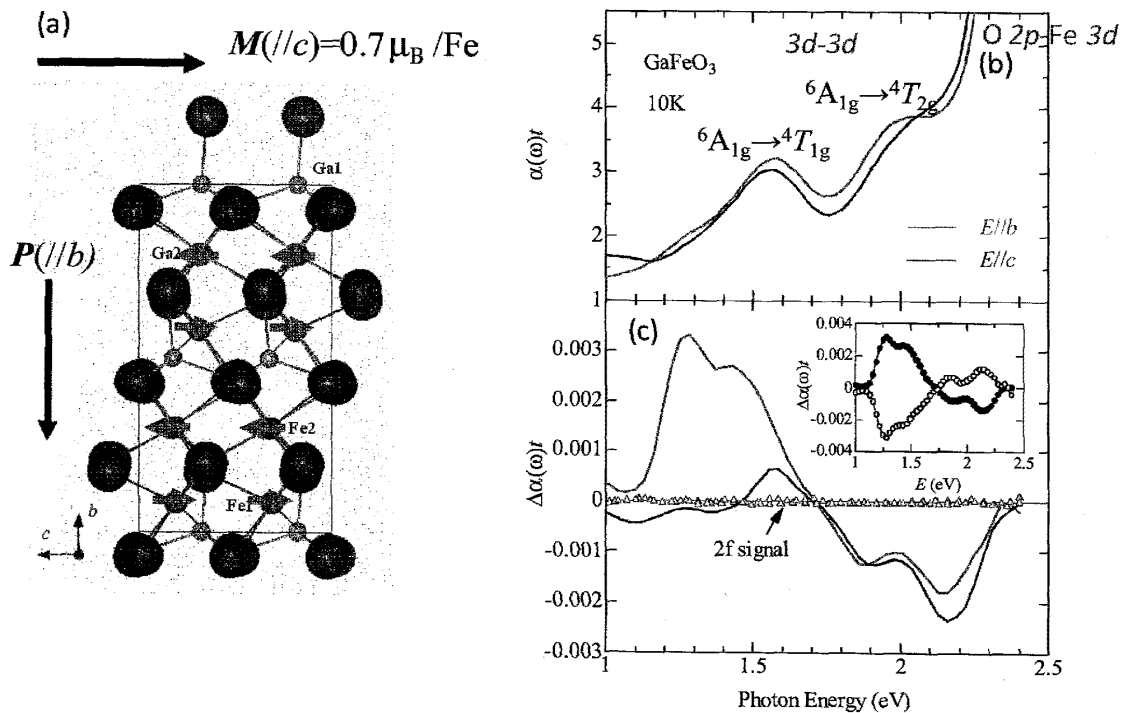


図 7: (a)GaFeO₃ の結晶構造と磁気構造。電気分極を b 軸方向に自発磁化を c 軸方向にそれぞれ有する。(b)GaFeO₃ の光吸収スペクトル。光の偏光が b 軸および c 軸に平行な場合。(c) 光の偏光が b 軸および c 軸に平行な場合の GaFeO₃ の方向二色性スペクトル。挿入図は試料の上下を入れ替えた場合に方向二色性が反転することを、 $E \parallel b$ の場合について示している。参考文献5より引用。

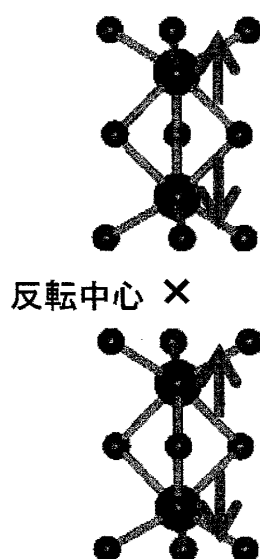


図 8: Cr_2O_3 の反強磁性相の結晶構造と磁気構造。×印で示した位置が結晶の本来の反転中心であり、磁気秩序によって、空間反転も同時に破れる。

つか考えてみましょう。空間反転と時間反転をとともに破るためには、もともと空間反転が破れた結晶で磁氣的に時間反転を破るか、あるいは、磁気秩序で空間反転と磁気秩序を同時に破るかの2通りがあります。まず前者を考えましょう。反転対称心を持たない結晶構造としては、電気的な極性すなわち強誘電性や焦電性を示す場合のほかに、掌性 (chirality) を持つ場合と、掌性 (キラリティ) も極性も持たないが圧電性を示す場合があります。これらの結晶がさらに磁化を持ったり強磁場下に置かれたりすれば、時間反転対称性が破れるので方向二色性を示すことが可能となるはずです。特に、キラル強磁性体ではキラリティによる自然旋光と自然円二色性、磁気秩序による磁気旋光、磁気円二色性に加えて、磁化と平行に進む光に方向二色性が生じると予測されています。一方、結晶構造自身が反転対称心を持っていたとしても、磁気秩序によって一度に空間反転と時間反転が破れる場合とはどのような場合でしょうか。例えば反転対称操作で互に入れ変わる2つの磁性イオンサイトが単位胞の中にある場合、この2つのイオンのスピンの逆向きとなる反強磁性が生じると時間反転と空間反転が同時に破れます。ここで、スピンを矢印で考えると、全体として空間反転が破れていないように勘違いしてしまいます。スピンは古典的に電子の自転と考えましょう。すると、空間反転操作ではスピンの向きが不変であることがわかります。この考え方は、磁気点群で鏡映を考える際にも必要になります。

この場合に準じた実例として Cr_2O_3 が挙げられます。図8に示すとおり Cr_2O_3 は結晶自体には反転対称心がありますが、Crイオンは反転対称の位置にありません。実際、電気磁気効果が光学領域でも見られるとの予測が初めて観測されたのは、反強磁性体 Cr_2O_3 でした⁷⁾。磁化も持たずキラルでもないはずなのに、ネール温度以下で旋光や円二色性が観測されたのです。

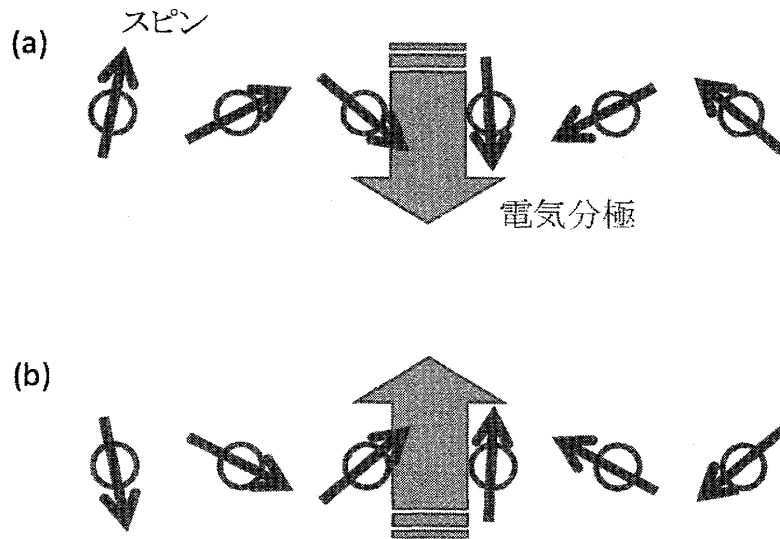


図 9: サイクロイド型らせん磁気秩序と電気分極の関係。ただし、電気分極の符号は場合によって異なる。参考文献 3 より引用。

4 フラストレートしたスピン系における巨大な電気磁気効果 (magnetoelectric effect)

この章では図 3(b) の型のポテンシャル図が実現される場合に話題を変えましょう。サイクロイド型のらせん磁気秩序を形成するようなベクトルスピカイラリティは電気分極と従属な関係にあると述べました。このことには、昔から気づいていた人もいたようですが、理論的に明示したのは桂らが最初でしょう⁴⁾。現時点では必ずしも微視的な機構が明らかになったわけではないのですが、図 9 のようにサイクロイド型のらせん磁気秩序が強誘電性を誘起すること自体に疑念を挟む人は今ではほとんどいないようです。この現象は対称性の議論から直接的に理解できます。すなわち、図 9 の (a) あるいは (b) で示す磁気構造は、上下を入れ替えるような鏡映対称性を失っています。残りの二つの鏡映対称性は並進と組み合わせれば保っています。したがって、上下方向に分極が出現しても構わないことになります。

では、サイクロイド型のらせん磁性はどのような物質で実現されるのでしょうか。長周期の磁気秩序が出現するのは系がキラルな場合と、交換相互作用が競合した場合のいずれかです。前者でらせん磁性が出現する場合は必ず巻き方の定まったスクリュー型となります。MnSi などがその代表例です。後者では磁気異方性によってどのような磁気秩序を取るかが変化します。その一つがサイクロイド型のらせん磁気秩序です。すなわち、サイクロイド型らせん磁気秩序は何らかの意味でフラストレーションを有したスピン系で実現されます。初めて巨大な電気磁気効果が見つかった系は TbMnO₃ でした⁸⁾。この物質は希土類サイトが比較的小さなペロブスカイト酸化物で共通してみられる GdFeO₃ 型の歪みとマンガンペロブスカイトに特有の軌道交替の結果として、次近接のマンガンイオン間に比較強い反強磁性相互作用が働き、磁氣的な競合が生じています。単位胞を Pbnm でとったときの ab

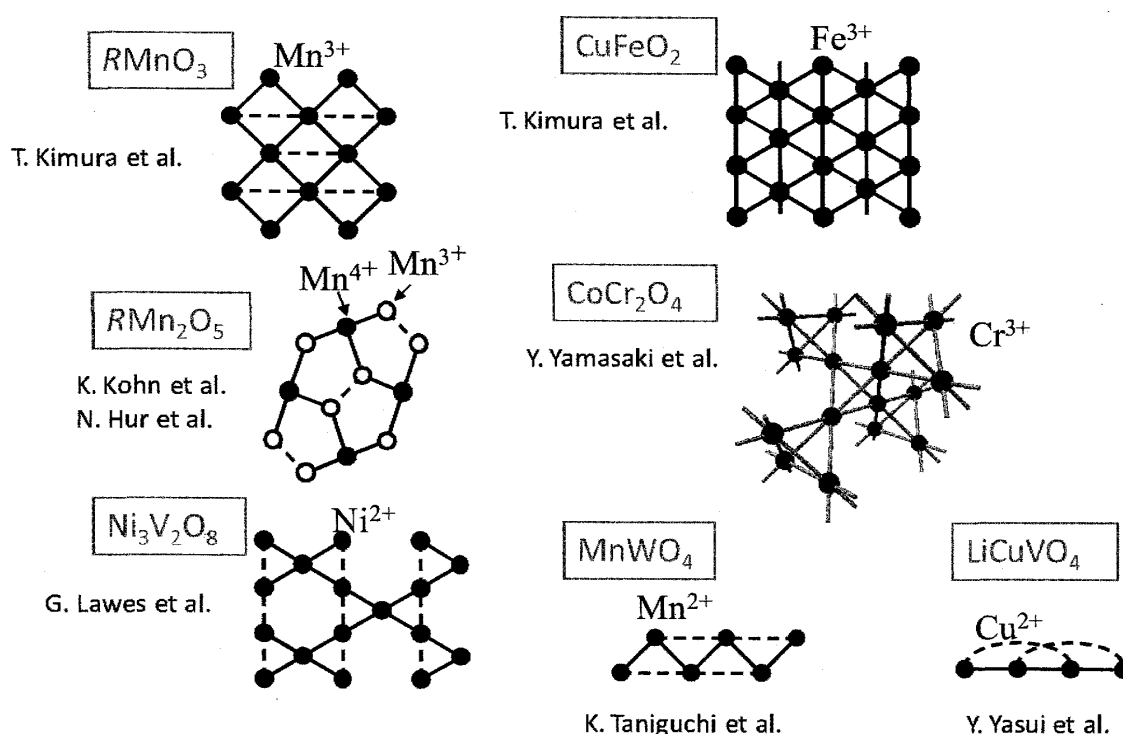


図 10: 巨大な電気磁気効果を示すことが確認された物質の磁性イオンのネットワークを模式的に示した。

面内の磁気的なネットワークを図 10 の左上に示しました。実線で描いた比較的強い強磁性的な交換相互作用が点線で表した次近接の反強磁性的な交換相互作用と競合しています。

実際、TbMnO₃ の報告ののち、次々と発見された非線型の電気磁気効果の舞台となっている物質は例外なくフラストレート磁性体です。その磁性イオンのネットワークは、図 10 に示すように何らかの競合を内在しており、これが長周期の磁気秩序を発現させているのです。フラストレートスピンの系が巨大な電気磁気効果を示す理由のひとつはサイクロイド型のスピン秩序を示す可能性がありそれが電気分極を発現させるからです。フラストレートスピンの系が巨大電気磁気効果の発現に対して都合の良い点はもう一つあります。それはポテンシャル最小が浅くなりやすいという点です。フラストレーションの本質は「あちらを立てればこちらが立たず」ですから、磁気秩序も何かしらの相互作用に大きな犠牲を払った結果として成立しています。似たようなエネルギーを持つ別の磁気秩序がある可能性は高く、結果として外場効果が大きくなります。例えば、先に述べた TbMnO₃ は、42K 付近で長周期の正弦波的な反強磁性相に転移したのち、さらに 27K 付近でサイクロイド型磁性に転移するとともに強誘電分極が発現します。この電気分極は磁場の印加によって 90 度回転を起こしたり消滅したりするという巨大磁気応答を示しますが、前者は磁気伝搬ベクトルが不整合から整合になるとともにらせん面が 90 度倒れることで、後者は磁気秩序パターンが傾角反強磁性へと変化することで、実現しているようです。このような磁気的な柔らかさはフラストレート系の特徴です。

また、サイクロイド型らせん磁気構造以外にも強誘電性を発現すると予想されている磁気秩序が複数あります。例えば CuFeO₂ ではサイクロイド型の磁気秩序以外の可能性が強

いとされています。これらについても現在すざまじい勢いで世界中の研究が進行しており、数年のうちにさまざまなことが分かるのではないかと予想しています。

5 多重秩序系のドメイン構造に起因する物性

強秩序性の巨大な外場応答を支配しているものは、複数の安定相が共存している分域構造における分域壁の振る舞いであることに少しふれました。当然、多重強秩序系でも分域壁が重要な役割を果たしていると考えてよさそうです。しかし、実際には多重強秩序体での分域壁のふるまいはほとんど明らかになっていません。今後の研究課題と言えるでしょう。思考実験として、例えば、図3(a)のようなポテンシャル構造を持つ強誘電強磁性体で、単分域状態1を実現したのちに（例えば）磁化を反転した時には状態3と4のどちらが実現するでしょうか。分域壁のことを考えなければ、当然、途中の過程のポテンシャル障壁の低い状態3が実現すると考えるでしょう。状態4へ移り変わる過程のポテンシャル障壁を低くすることは不可能のように思われます（同じポテンシャル障壁にはなる）。しかし、強秩序体では等しいエネルギーを持つ複数の状態間を移り変わる際には必ずと言っていいほど特有の分域壁を作ることと考えれば、このような考え方は通用せず、状態1-3間の分域壁と1-4間の分域壁のどちらがエネルギー損失が少ないかが重要になります。このような観点から重要な実験結果がFiebigらによって得られています。彼らは強誘電性と反強磁性が共存する六方晶 YMnO_3 の分域構造を光の第二高調波を用いて観察しました⁹⁾。この物質の反強磁性パターンは特殊で、時間反転対称性で互いに入れ替わる二つの型が存在します。すなわち、図3の(a)で磁化を反強磁性の秩序パラメータと書き換えることが可能な系です。さて、彼らの観察によれば、強誘電性の分域壁は必ず反強磁性の分域壁を伴っています。すなわち、状態1と2あるいは3と4が隣り合うような分域壁は観測されないということです。残りの4パターン、すなわち、1と3、1と4、2と3、2と4が隣り合うような分域壁は見出されています。これが熱力学的な分域壁の安定性に起因するものか、それとも動力学的な効果によるものかは今のところわかりませんが、多重強秩序系の外場応答を論じるうえでこのような研究が今後大変重要になると予想します。

現象論的には、 CoCr_2O_4 で報告された磁場による強誘電分極の反転¹⁰⁾が示唆的です。この系はコニカル型の磁気秩序によって強誘電性が出現していると報告されています。したがって、秩序パラメータとしては、電気分極、磁化、ベクトルスピカイラリティの三種類となります。ここで、コニカル磁気秩序のらせん面が磁気伝搬ベクトルと平行であることから、図10の機構によってベクトルスピカイラリティと電気分極が一対一に対応しています。また、コーンであることから、磁化はベクトルカイラリティと平行か反平行かのいずれかとなります。さて、磁気伝搬ベクトルを固定した空間に限れば、一様な状態のポテンシャル図は図3(a)のタイプです。ただし、電気分極の軸とベクトルカイラリティの軸は一致しています。さきほどと同じように単分域化した状態1から磁化を反転させることを考えましょう。山崎らは電場と磁場のもとで冷却した試料に対して実際にそのような測定を行い、状態4が実現する、すなわち電気分極も完全に反転することを見出しました。状態2について同じ操作を行うと、今度は状態3が実現しました。このことは、磁壁が必ずベクトルカイラリティのドメイン壁となっていることを示しています。最も自然な解釈は、磁化がゆっくりと空間変化していく磁壁内部で、ベクトルカイラリティも磁化に追隨して

変化すると考えるものです。

このようにコニカル磁気構造の磁壁は比較的想像しやすいのですが、一般のらせん磁気構造での磁壁の様子はどうなっているのでしょうか。さらに、磁場下での電気分極の90度回転や反転といった際には、対称性からも区別できる別の状態がエネルギー的に縮退します。この相境界の構造も多重強秩序体の外場応答を決める重要な要素となりますが、あいにくそのような研究はまだほとんどありません。今後の研究の進展が待たれます。

参考文献

- [1] K. Aizu: J. Phys. Soc. Jpn. **27**, 387 (1969). K. Aizu: Phys. Rev. **2**, 754 (1970).
- [2] H. Schmid: Ferroelectrics **162**, 317 (1994).
- [3] 有馬孝尚: パリティ **22**, 13 (2007).
- [4] H. Katsura et al.: Phys. Rev. Lett. **95**, 057205 (2005) ほか.
- [5] J. H. Jung, et al.: Phys. Rev. Lett. **93**, 037403 (2004).
- [6] 例えば J.-P. Rivera, Ferroelectrics **161**, 165 (1994).
- [7] R. V. Pisarev et al.: Phase Transition **37**, 63 (1991).
- [8] T. Kimura et al.: Nature **426**, 55 (2003).
- [9] M. Fiebig et al.: Nature **419**, 818 (2002).
- [10] Y. Yamasaki et al.: Phys. Rev. Lett. **96**, 207204 (2006).